IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Il Han Lee et al.

Application No.: Not Assigned

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: October 24, 2003

Examiner: Not Assigned

For: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN APPLICATION IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55

Commissioner for Patents PO Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-65836

Filed: October 28, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: October 24, 2003

Registration No. 37,240

1201 New York Ave, N.W., Suite 700

Washington, D.C. 20005 Telephone: (202) 434-1500 Facsimile: (202) 434-1501

대한민국특허경 KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호

10-2002-0065836

Application Number

PATENT-2002-0065836

출 원 년 월 일

2002년 10월 28일

Date of Application

OCT 28, 2002

물 원 Applicant(s) 삼성 엔이씨 모바일 디스플레이 주식회사

SAMSUNG NEC MOBILE DISPLAY

인 :

2002 년 11 월 30 일

특 허 청





【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0004

【제출일자】 2002.10.28

【국제특허분류】 H05B

【발명의 명칭】 유기 전계 발광소자

【발명의 영문명칭】 Organic electroluminescence device

【출원인】

【명칭】 삼성엔이씨모바일디스플레이 주식회사

【출원인코드】 1-2001-018192-1

【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 9-1998-000334-6

【포괄위임등록번호】 2001-026126-8

【대리인】

【성명】 이해영

【대리인코드】 9-1999-000227-4

【포괄위임등록번호】 2001-026144-0

【발명자】

【성명의 국문표기】 이일한

【성명의 영문표기】 LEE, II Han

【주민등록번호】 731107-1919314

【우편번호】 668-890

【주소】 경상남도 남해군 설천면 고사리 121-1

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김태곤

【성명의 영문표기】 KIM, Tae Gon

【주민등록번호】 740801-1537914

【우편번호】 130-020

【주소】 서울특별시 동대문구 전농동 152-61

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정

에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】16면29,000원【가산출원료】0면0원【우선권주장료】0건0원

【심사청구료】 5 항 269,000 원

【합계】 298,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통



【요약서】

【요약】

본 발명은 캐소드와, 발광충 또는 캐소드와 전자수송충 사이에 화학식 1로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 전자주입층을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

【화학식 1】

$MA_xMB_yO_z$

상기식중, MA는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속이고, 상기 MB는 4쪽 또는 5쪽 금속이고, x는 1 내지 2의 수이고, y는 1 내지 2의 수이고, z은 2 내지 3의 수이다. 본 발명에 따르면, 캐소드로부터 유기막으로의 전자 주입 효율을 향상시킴으로써 구동전압이 감소될 뿐만 아니라, 발광효율, 휘도 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

【대표도】

도 1

1020020065836

【명세서】

출력 일자: 2002/12/2

【발명의 명칭】

유기 전계 발광 소자 {Organic electroluminescence device}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타낸 도면이고

도 2는 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광소자에 있어서, 전자주입층 두께에 따른 구동전압 및 효율 특성을 나타낸 것이고.

도 3은 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 유기 전계 발광소자에 있어서, 전압에 대한 휘도 변화를 나타낸 것이고,

도 4는 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서 , 수명과 전압 변화를 나타낸 것이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

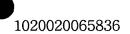
- 11... 기판 12... 애노드
- 13... 홀 주입층 14... 홀 수송층
- 15... 발광층 16... 전자수송층
- 17... 전자주입층 18... 캐소드

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <10> 본 발명은 유기 전계 발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 캐소드로부터 유기막으로의 전하 주입 효율이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- 주기 전계 발광 소자는 기본적으로 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드가 순차적으로 적층되어 있는 구조를 갖고 있다. 여기에서 상기 홀수송층, 발광층 및 전자수송층은 유기물로 이루어진 유기막들이다.
- <12> 이와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광소자의 구동원리를 살펴보면 다음과 같다.
- <13> 상기 애노드와 캐소드간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀수송층을 경유하여 발광층에 이동된다.
- 한편, 전자는 캐소드로부터 전자수송층을 경유하여 발광층에 주입되고, 홀수송층과 발광층 또는 전자수송층 자체가 발광층이 될 수도 있음)의 계면에서 캐리어들이 재결합 하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이 로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.
- 상술한 바와 같은 유기 전계 발광소자에 있어서, 소자의 구동전압 하강과 전자와 정공의 전하 평형(charge balence)을 향상시키기 위해서는 캐소드로부터 전자수송층과 같은 유기막으로의 전자 주입 효율을 향상시켜야 한다. 이와 같이 전자주입을 향상시키 기 위한 방법으로서, 캐소드 형성물질로서 일함수가 작은 리튬 (Li), 마그네슘 (Mg) 등



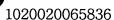
- 기러나, 상술한 일함수가 작은 금속을 사용하는 경우에는 그 금속 자체가 불안정하고 반응성이 강하기 때문에 공정상 취급의 어려움과 소자 안정성 측면에서 불리하며, 공증착방법의 경우는 합금 형성용 재료의 비율을 실질적으로 제어하기가 어렵고, 합금을 이용하는 경우에도 재현성이 떨어진다.
- *17> 캐소드로부터 유기막으로의 전자 주입 효율을 향상시키기 위한 다른 방법으로서, 캐소드와 유기막 사이에 LiF, CsF, SrO, Li₂O와 같은 무기물을 포함하는 전자주입층을 5-20Å 두께로 형성하는 방법이 제안되었다 (미국 특허 제5,776,622호, 제5,776,623호, 제5,937,272호, 제5,739,635호, Appl. Phys Lett. 73(1998) 1185).
- <18> 그러나, 상술한 방법에 따르면, 전자주입층 형성시 무기물의 높은 성막 온도와 5-20Å 두께 정도의 박막을 균일하게 성막하는데 실질적으로 공정상 많은 어려움이 따른다.
- <19> 상술한 바와 같이, 종래의 유기 전계 발광소자는 캐소드로부터의 전자 주입 효율을 향상시키기 위하여 다양한 방법을 시도하였으나, 이들 방법 모두 공정에서 다루기가 용 이하지 않거나 또는 그 구동전압 및 효율 특성 개선 효과가 만족할 만한 수준에 이르지 못하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 감안하여 캐소드로부터 유기막으로의 전자 주입 효율이 개선됨으로써 구동전압이 감소되고 발광 효율 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <21> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,
- <22> 애노드, 상기 애노드 상부에 형성된 홀 수송층, 상기 홀 수송층 상부에 형성된 발 광층 및 상기 발광층 상부에 형성된 캐소드를 포함하며,
- <23> 상기 발광층과 캐소드 사이에 화학식 1로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 전자주 입층이 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자를 제공한다.
- <24> <화학식 1>
- <25> $MA_xMB_vO_z$
- <26> 상기식중, MA는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속이고,
- <27> 상기 MB는 4족 또는 5족 금속이고,
- <28> x는 1 내지 2의 수이고, v는 1 내지 2의 수이고,
- <29> z은 2 내지 3의 수이다.
- <30> 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 애노드와 홀수송층 사이에 홀주입층을 더 포함할 수 있다.
- <31> 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 발광층과 전자주입층 사이에 전자수송층을 더 포함하기도 한다.



본 발명의 유기 전계 발광 소자는 캐소드와 유기막 (예: 발광층 또는 전자수송층) <32> 사이에 이들간의 에너지 갭을 줄일 수 있는 전자주입층을 화학식 1로 표시되는 금속 산 화물을 이용하여 형성한다.

- <33> <화학식 1>
- <34> $MA_xMB_yO_z$
- 상기식중, MA는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속이고, 상기 MB는 4족 또는 5족 <35> 금속이고, x는 1 내지 2의 수이고, y는 1 내지 2의 수이고, z은 2 내지 3의 수이다.
- <36> 상기 MA의 구체적인 예로는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr 등이 있고, 상기 MB의 구체적인 예로는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 등이 있다.
- <37> 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물은 LiNbO3, LiTaO3, BaTiO3 또는 KNbO3인 것 이 바람직하다.
- <38> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 개략적인 단면을 나타낸 것이다.
- <39> 도 1을 참조하면, 기판(11) 상부에 애노드(12)가 형성되어 있고, 이 애노드(12) 상 부에 홀 주입층(13), 홀 수송층(14), 발광충(15), 전자수송충(16), 전자주입층(17) 및 상기 애노드(12)와 직교하도록 캐소드(18)가 적충되어 있다.
- 본 발명의 다른 일실시예에 따른 유기 전계 발광소자에 의하면, 도 1의 발광충(15) <40> 상부에 전자수송층(16)을 형성하지 않고, 전자주입층(17)이 바로 형성될 수 있다.
- <41> 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

면저, 기판(11)상에 애노드(12)를 형성한 다음, 이 애노드(12) 상부에 홀 주입층 (13)을 선택적으로 형성한다. 이 때 홀 주입층(13)은 애노드(12)와 홀수송층(14)간의 접촉저항을 감소시키는 동시에, 발광층(15)(또는 전자수송층(16))에 대한 애노드(12)의 홀수송능력이 향상되어 소자의 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한홀주입층(13) 형성재료는, 스타버스트(starbust) 아민계 화합물(예: 상품명 IDE406(Idemitz사))을 이용하며, 홀주입층(13)의 두께는 30 내지 100nm이다. 만약홀주입층(13)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 정공 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다.

이어서, 상기 홀 주입층(13) 상부에 홀 수송층(14)을 형성한다. 이 때 홀수송층
(14)을 형성하는 홀수송성 물질로는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘
{N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine: α-NPB},
N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 등을 이용한다. 그리고 홀수송층의 막두께는 10 내지 50nm 범위이다. 만약 홀수송층(14)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 정공 주입 특성이 저하되므로 바람직하지 못하다.

이러한 홀수송층(14)에는 홀수송성 물질이외에 전자-홀 결합에 대하여 발광할 수 있는 도펀트를 부가하기도 한다. 이러한 도펀트로는 하기 구조식의 4-(디시아노메틸렌)-2-터트-부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딜-9-에닐)-4H-피란 (4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran: DCJTB), 쿠마린 6(Coumarin 6), 루브레네(Rubrene), DCM, DCJTB, 페닐렌(Perylene), 퀴 나크리돈(Quinacridone) 등을 이용하며, 그 함량은 홀수송층 형성용 물질 총중량에 대하여 0.1 내지 5중량%를 사용한다. 이와 같이 홀수송층(14) 형성시 도펀트를 부가하면, 발

광색을 도펀트 종류 및 함량에 따라 조절가능하며, 홀수송층(14)의 열적 안정성을 개선 하여 소자의 수명을 향상시키는 잇점이 있다.

<45> NC CN HBU O NC N

DCЛТВ

<46> 그 후, 상기 홀 수송층(14) 상부에 발광층(15)을 형성한다.

상기 발광충(15) 형성물질로는, 하기 구조식의 트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄 (tris(8-quinolinolate)-aluminium: Alq3), 하기 구조식의 Almq3 등을 이용한다. 그리고 발광충(15)의 막두께는 30 내지 100nm 범위인 것이 바람직하다. 만약 발광충(15)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 효율 저하 및 구동전압이 상승하여 바람직하지 못하다.

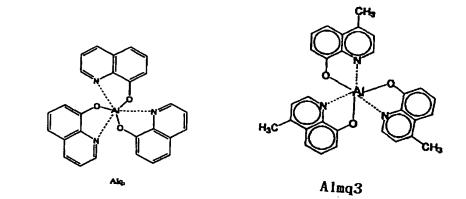
<48>

'49' 상기 발광층(15) 상부에는 전자수송층(16)을 선택적으로 형성한다. 상기 전자수송 층(16)을 형성하는 전자수송성 물질로는 Alq3 등을 이용하며, 전자-홀 결합에 대하여 발

광할 수 있는 도펀트를 더 함유하기도 한다. 이 때 도펀트 종류 및 함량은 홀수송층의 경우와 거의 동일한 수준이다.

상기 전자수송충(16)의 막두께는 30 내지 100nm 범위인 것이 바람직하다. 만약 전자수송충의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 효율 저하 및 구동전압이 상승하여 바람직하지 못하다.

<51>



스키고 나서, 상기 발광충(15) 또는 전자수송충(16) 상부에 화학식 1의 금속 산화물을 증착하여 전자주입충(17)을 형성한다. 여기에서 전자주입충(17)의 두께는 5 내지 20Å인 것이 바람직하다. 만약 전자주입충(17)의 두께가 5Å 미만이면, 전자주입충 형성에 따른 효과가 미미하고, 20Å를 초과하면 효율의 향상이나 구동전압의 감소 효과가 미미하여 바람직하지 못하다.

이어서, 상기 전자주입층 (17)상부에 캐소드 형성용 금속을 증착하여 캐소드(18)를 형성한다. 이 때 증착방법은 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 열증착방법을 사용한다. 상기 캐소드(18) 형성용 금속으로는, 일함수가 작은 금속 Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 캐소드(18)의 두께 는 5 내지 30nm인 것이 바람직하다. 만약 캐소드(18)의 두께가 5nm 미만인 경우에는 저 전압에서 전자주입을 못하고 캐소드(18)의 두께가 30nm를 초과하는 경우에는 투과율이 현저하게 떨어져 바람직하지 못하다.

- 유기 전계 발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/홀수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/홀수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.
- 본 발명의 유기 전계 발광소자에 있어서, 기판(11)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드(12) 형성용 물질으로는투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용하며, 그 막 두께는 100 내지 200nm 범위이다. 만약 애노드(12)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 면저항 특성에 의한 구동열화 및 광학적 특성 변화로 인하여 바람직하지 못하다.
- <56> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- <57> <실시예 1>
- 수58> 유리 기판상에 15nm 두께로 ITO 전극을 형성한 다음, 이 상부에 IDE 406(Idemitsu사)를 진공증착하여 홀주입층을 50nm 두께로 형성하였다. 이어서, 상기 홀주입층 상부에 α-NPB를 진공증착하여 15nm 두께의 홀수송층을 형성하였다.
- <59> 그 후, 상기 홀수송층 상부에 Alq3를 진공증착하여 70nm 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 LiNbO3를 진공증착하여 전자주입층을 0.5nm (5Å) 두께로 형성

하였다. 이어서, 상기 전자주입층 상부에 알루미늄을 진공증착하여 150nm 두께의 캐소드를 형성하였다.

- <60> 그 후, 상기 결과물을 밀봉하여 유기 전계 발광소자를 완성하였다.
- <61> <실시예 2>
- <62> 전자주입층의 두께가 0.5nm 대신 1nm (10Å)로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1
 과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광소자를 완성하였다.
- <63> <비교예 1>
- 전자주입층이 LiNbO3를 진공증착하여 형성하는 대신 LiF를 진공증착하여 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광소자를 완성하였다.
- '65' 상기 실시예 1-2 및 비교예에 따라 제조된 유기 전계 발광소자에 있어서, 구동전압, 최대휘도, 발광효율, 수명 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 2-4와 같다. 여 기에서 상기 특성들중 구동전압, 최대휘도, 발광효율은 100mA/cm²으로 수명특성은 50mA/cm²의 전류밀도를 인가하여 평가한다.
- <66> 도 2는 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광소자에 있어서, 전자주입층 두께에 따른 구동전압 및 효율 특성을 나타낸 것이다.
- <67> 도 2를 참조하면, 실시예 1-2에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 구동전압은 낮아지고, 효율 특성이 개선된다는 것을 알 수 있었다.
- <68> 도 3은 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 유기 전계 발광소자의 전압에 대한 휘도 변화를 나타낸 것이다.

<69> 이를 참조하면, 실시예 1-2에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 휘도 특성이 향상된다는 것을 알 수 있었다.

- <70> 도 4는 상기 실시예 1-2 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 수명과 전압 변화를 나타낸 것이다.
- <71> 도 4를 참조하면, 실시예 1-2에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 수명 특성이 개선되었고, 전압의 증가폭이 줄어든다는 것을 알 수있었다.

【발명의 효과】

- 본 발명에 따르면, 캐소드와 유기막간의 에너지 갭을 줄임으로써 캐소드로부터 유기막(예: 발광층 또는 전자수송층)으로의 전자 주입 효율을 향상시킴으로써 구동전압이 감소될 뿐만 아니라, 발광효율, 휘도 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.
- 본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

애노드, 상기 애노드 상부에 형성된 홀 수송층, 상기 홀 수송층 상부에 형성된 발 광층 및 상기 발광층 상부에 형성된 캐소드를 포함하며,

상기 발광충과 캐소드 사이에 화학식 1로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 전자 주입층이 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

<화학식 1>

 $MA_xMB_yO_z$

상기식중, MA는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속이고,

상기 MB는 4족 또는 5족 금속이고,

x는 1 내지 2의 수이고, y는 1 내지 2의 수이고,

z은 2 내지 3의 수이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물이 LiNbO₃, LiTaO₃, BaTiO₃ 또는 KNbO₃인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 전자주입층의 두께가 5 내지 20Å 범위인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 애노드와 홀수송층 사이에 홀주입층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 발광층과 전자주입층 사이에 전자수송층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



